

## L'HYDROGÈNE

L'hydrogène est le plus léger de tous les éléments chimiques.

Présents dès les premiers instants de l'univers, les noyaux d'hydrogène ont fusionné pour donner naissance à des noyaux plus lourds et plus complexes.

C'est un élément extrêmement abondant sur notre planète, mais il n'existe pas à l'état isolé, car il est toujours fortement lié, principalement à l'oxygène et au carbone. Il faut rompre l'une ou l'autre de ces liaisons si l'on veut disposer d'hydrogène en tant que matière première ou combustible.

La molécule d'hydrogène (composée de deux atomes) est trois fois plus énergétique que l'essence (120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence).

Par contre cet élément très léger (0,09 g/l) occupe beaucoup plus de volume que le carburant : pour libérer la même énergie qu'un 1 litre d'essence, il faut 4,6 litres d'hydrogène comprimé à 700 bars.

Il va en résulter des problèmes de stockage sous forme gazeuse et de sécurité car l'hydrogène peut s'enflammer ou exploser au contact de l'air.

Cependant la petite taille de sa molécule lui permet de diffuser très rapidement (quatre fois plus vite que le gaz naturel) ce qui est un facteur favorable à la sécurité.

### 1. UNE ÉCONOMIE DE L'HYDROGÈNE

A la fin du XIXème siècle, l'hydrogène était le combustible indispensable employé à la fois pour l'éclairage dans les lampes et comme gaz de ville, mélangé à l'oxyde de carbone.

Avec l'avènement de l'industrie du pétrole au XXème siècle, il n'est plus utilisé pour la production d'énergie (sauf dans la propulsion des fusées).

Cependant l'épuisement des ressources fossiles inévitable à terme et le non-rejet de gaz à effet de serre dans la combustion, relancent la filière hydrogène qui, outre son aspect purement combustible et également un moyen de stocker l'électricité en excès issue des filières renouvelables à production aléatoire.

L'hydrogène présente ainsi deux intérêts :

- utilisation de l'hydrogène pour la production d'électricité. Utilisé dans la pile à combustible, il permet de produire de l'électricité n'importe où, n'importe quand. Cette propriété ouvre de multiples possibilités d'application :
  - dans les transports : les véhicules électriques, alimentés par une pile à combustible, n'émettront plus de gaz à effet de serre
  - dans le domaine des appareils portables (téléphone, ordinateur...), la pile augmentera leur autonomie
  - dans les habitations, comme source de chaleur et d'électricité
  - dans le domaine des énergies renouvelables, dans les sites isolés, en complément du solaire ou de l'éolien dont le fonctionnement est forcément intermittent
- fourniture de l'énergie par combustion (propulsion des fusées), ou en faisant entrer l'hydrogène dans la composition des gaz de synthèse, pour obtenir des carburants plus propres performants.

## 2. LES MÉTHODES DE PRODUCTION

### 2.1. ACTION D'UN ACIDE SUR UN MÉTAL

C'est la première méthode qui fut employée de façon industrielle.

### 2.2. PRODUCTION À PARTIR DE COMBUSTIBLES FOSSILES

#### 2.2.1. Gazéification du charbon

Cette méthode trouve son origine dans la cokéfaction du charbon destiné à alimenter les hauts fourneaux (gaz de ville). Elle nécessite le soufflage d'oxygène pour maintenir la température de combustion du carbone.

#### 2.2.2. Reformage du méthane

95% de l'hydrogène est actuellement produit par reformage, mais cette technique rejette beaucoup de gaz carbonique dans l'atmosphère

Ces deux techniques nécessitent une purification de l'hydrogène obtenu.

#### 2.2.3. Production par décomposition de l'eau

##### 2.2.3.1. Electrolyse de l'eau

C'est une technique très vorace en électricité mais qui fournit un hydrogène très propre.

##### 2.2.3.2. Dissociation de la molécule d'eau par cycles thermochimiques

La dissociation de l'eau est réalisée à haute température par la mise en œuvre de réactifs chimiques intermédiaires qui sont régénérés dans le cycle.

Les réacteurs nucléaires à haute température, dits « HTR » sont les outils bien adaptés pour fournir la chaleur nécessaire.

On trouvera dans la zone grisée ci-dessous les détails des réactions chimiques intervenant dans les différents modes de production :

Action d'un acide sur un métal	$\text{Fe} + 2 \text{HCl}$	$\text{H}_2 + \text{FeCl}_2$	
Gazéification du charbon	$\text{C} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO} + \text{H}_2$	
Reformage du méthane	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	
Electrolyse de l'eau	$\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + 1/2 \text{O}_2$	
Cycles thermochimiques (exemple d'un des procédés)			
	$\text{CaO} + \text{Br}_2$	$\text{CaBr}_2 + 1/2\text{O}_2$	(550 °C)
	$\text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} + 2 \text{HBr}$	(775 °C)
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HBr}$	$3 \text{FeBr}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$	(250 °C)
	$3 \text{FeBr}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6 \text{HBr} + \text{H}_2$	(575 °C)

#### 2.2.4. Production à partir de la biomasse

Constituée de tous les végétaux à la surface de la Terre, la biomasse est une source d'hydrogène potentiellement très importante.

L'hydrogène est produit par gazéification : ce qui permet l'obtention d'un gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) qui, après purification, donne de l'hydrogène.

Cette solution est intéressante car la quantité de  $\text{CO}_2$  émise au cours de cette production est à peu près équivalente à celle absorbée par les plantes au cours de leur croissance.

Dans le futur il sera peut être possible de produire de l'hydrogène à partir de bactéries et de micro-algues.

**Comparaison des procédés**

Le tableau comparatif ci-dessous donne le rendement énergétique et les émissions de polluants pour quelques chaînes de production caractéristiques :

Technique	Energie	Rendement %	Polluants g/kWh-H <sub>2</sub>	
			CO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>
Electrolyse	Hydraulique	62,5	0	0
	Nucléaire	25* à 36**	0	0
	Charbon	31,5	1,85	1,4
	Eolien et solaire	20 à 25 %	0	0
Gazéification	Charbon	65	1,3	0,9
Reformage	Gaz	50 à 70	0,36	0,13

\* REP \*\* HTR

**3. DISTRIBUTION ET STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE****3.1. DISTRIBUTION**

Actuellement l'hydrogène est soit utilisé sur le site même de production, soit distribué par pipelines. Des réseaux de pipelines existent déjà dans plusieurs pays (France, Allemagne, Bénélux) pour l'approvisionnement d'industries chimiques et pétrochimiques.

Pour l'alimentation des véhicules automobiles, la mise au point de stations service ne semble pas poser de problème particulier : il existe déjà des stations pilotes dans le monde, mais il faudra du temps pour que ces stations-service couvrent le monde entier.

En attendant, certains constructeurs automobiles envisagent des carburants contenant de l'hydrogène et non de l'hydrogène seul. Pour cela, l'étape de reformage a lieu à bord du véhicule, mais l'intérêt est alors moindre car le reformage produit du CO<sub>2</sub>.

**3.2. STOCKAGE**

La possibilité de stockage rend l'hydrogène particulièrement attractif par rapport à l'électricité :

**3.2.1. Stockage sous forme liquide**

Le conditionnement de l'hydrogène sous forme liquide est déjà utilisé dans le domaine spatial.

La liquéfaction à - 253°C permet d'obtenir 5 kg d'hydrogène dans un volume de 70 litres à faible pression (0,5 bar) ce qui autorise des réservoirs multiformes plus faciles à intégrer dans les automobiles par exemple. Cependant, l'hydrogène très volatil a tendance à s'évaporer rapidement (5 % du volume par jour).

Mais pour atteindre la température de liquéfaction, il faut une grande dépense d'énergie ce qui entraîne des coûts élevés qui risquent limiter son développement pour des usages courants.

**3.2.2. Stockage gazeux sous haute pression**

Le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse est une solution prometteuse mais avec de nombreuses contraintes.

En effet l'hydrogène léger, et donc volumineux, doit être comprimé pour réduire l'encombrement des réservoirs. Actuellement la pression des bouteilles est de 300 bars et l'on vise maintenant des réservoirs pouvant résister à des pressions nominales de 700 bars. Cependant cette technique de stockage se heurte à deux problèmes : d'une part, la petite taille de la molécule de l'hydrogène induit des risques de fuites à travers les réservoirs, d'autre part, l'hydrogène fragilise certains matériaux en les rendant cassants.

Pour répondre à ces contraintes, des réservoirs en matériaux polymères sont étudiés pour remplacer les réservoirs métalliques actuels.

**3.2.3. Stockage sous basse pression**

Ce mode de stockage fait l'objet de nombreuses études : il s'agit de stocker l'hydrogène dans certains matériaux carbonés ou dans des alliages métalliques capables d'absorber l'hydrogène (exemple : hydrure de zirconium).

Il est restitué à la demande par effet thermique entretenu.

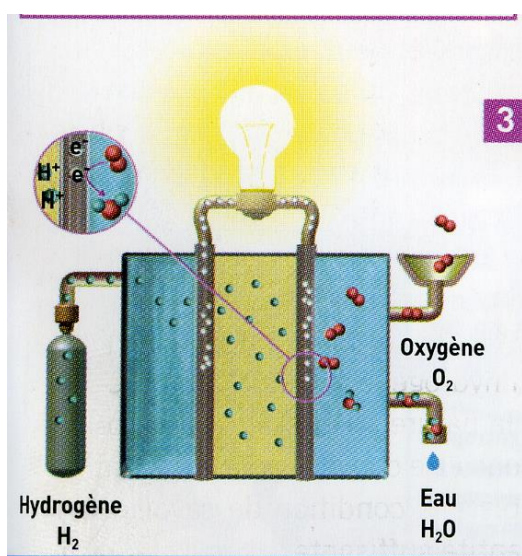
L'hydrogène sous pression se lie à des cristaux de métal pour former des hydrures métalliques. Il se forme ainsi une sorte d'éponge capable de libérer l'hydrogène sous l'effet de la température.

Une grande partie des risques liés à la manipulation de l'hydrogène gazeux (étanchéité, sécurité) serait ainsi éliminée ce qui est particulièrement intéressante pour l'automobile. Des recherches sont également en cours pour stocker l'hydrogène dans la glace (université néerlandaise de Delft).

#### 4. LA PILE À COMBUSTIBLE (PAC)

**L'intérêt de la pile à combustible (PAC) est de pouvoir produire de l'électricité n'importe où et n'importe quand.** La PAC fonctionne à l'inverse de l'électrolyse de l'eau. Au lieu de décomposer l'eau en hydrogène et oxygène sous l'action d'un courant électrique, la PAC recombine l'hydrogène et l'oxygène en créant un courant électrique.

Si le principe de la PAC est simple, sa mise en œuvre est complexe et coûteuse. Aujourd'hui des progrès ont été réalisés ; ils permettent de nombreuses applications depuis la microPAC de quelques watts pour alimenter un téléphone mobile ou les piles embarquées pour les transports, jusqu'à la pile de 1MW pour fournir de l'électricité à un immeuble collectif.



*La pile à combustible se compose de multiples cellules électrochimiques composées de deux électrodes séparées par un électrolyte. L'électrolyte est structuré de façon à laisser passer les ions H<sup>+</sup> et à bloquer le passage des électrons qui doivent emprunter un circuit externe. Dans la cathode les ions H<sup>+</sup> et l'oxygène se recombinaient pour donner de l'eau.*

*Actuellement, il existe plusieurs types de piles à combustible qui se différencient par leur électrolyte et leur température de fonctionnement : la pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC) (polymère / 80°C) prometteuse pour les transports, les piles à méthanol (DMFC) ou à éthanol (DEFC) utilisant directement l'hydrogène contenu dans l'alcool, très compactes pour l'alimentation de la microélectronique ; enfin les piles à oxydes solides (SOFC) à températures de fonctionnement très élevées (800°C) qui permettent d'utiliser le gaz naturel sans reformage et dont le rendement global atteint les 80 % pour des applications stationnaires.*

#### 5. LA SÉCURITÉ

Comme de nombreux combustibles, l'hydrogène peut s'enflammer ou exploser au contact de l'air. Cependant il n'est pas plus dangereux que le gaz naturel car la petite taille de sa molécule lui permet de diffuser rapidement et donc de ne pas s'accumuler. En contre partie son stockage est plus difficile.

Cette réputation de dangerosité est essentiellement liée à l'accident du ballon dirigeable HINDENBURG (en 1937) détruit par un incendie dont la cause n'était pas liée à l'hydrogène avec lequel il était gonflé, mais à la nature extrêmement inflammable du vernis qui recouvrait l'enveloppe du ballon.

Rappelons à ce sujet que l'hydrogène était utilisé au début du 20<sup>ème</sup> siècle dans le gaz de ville en mélange avec l'oxyde de carbone, puis ce mélange a été abandonné non à cause des risques d'explosion dus à l'hydrogène mais des empoisonnements (mortels) causés par l'extrême toxicité de l'oxyde de carbone. Plus récemment, rappelons que les explosions des bâtiments des réacteurs de Fukushima sont dues à l'hydrogène produit par la réaction métal-eau à haute température.

L'utilisation de l'hydrogène impose donc des dispositifs de sécurité adaptés et la création de normes internationales pour garantir cette sécurité : ainsi dès 1990 l'International Standard Organization (ISO) a créé un comité technique pour élaborer des normes dans les domaines de la production, du stockage, du transport et des applications ; le projet européen (European Integrated Hydrogen Project) fait des propositions de réglementation pour les véhicules à hydrogène et les infrastructures de distribution.

## 6. CONCLUSION

A l'aube d'une ère énergétique prévue sans énergie carbonée, il est probable que les pays qui feront en premier les bons choix technologiques auront une avance considérable qui leur garantira un développement économique non rattrapable à court terme.

En effet, l'industrie de l'hydrogène est une industrie fortement technologique qui nécessite d'énormes capitaux. L'avance des premiers sera quasi irrattrapable.

Les études sont déjà lancées dans l'aéronautique (BOEING et AIRBUS), dans la fabrication de micro-processeurs (INTEL et AMD) qui sont ainsi pour longtemps à l'abri des nouveaux entrants.

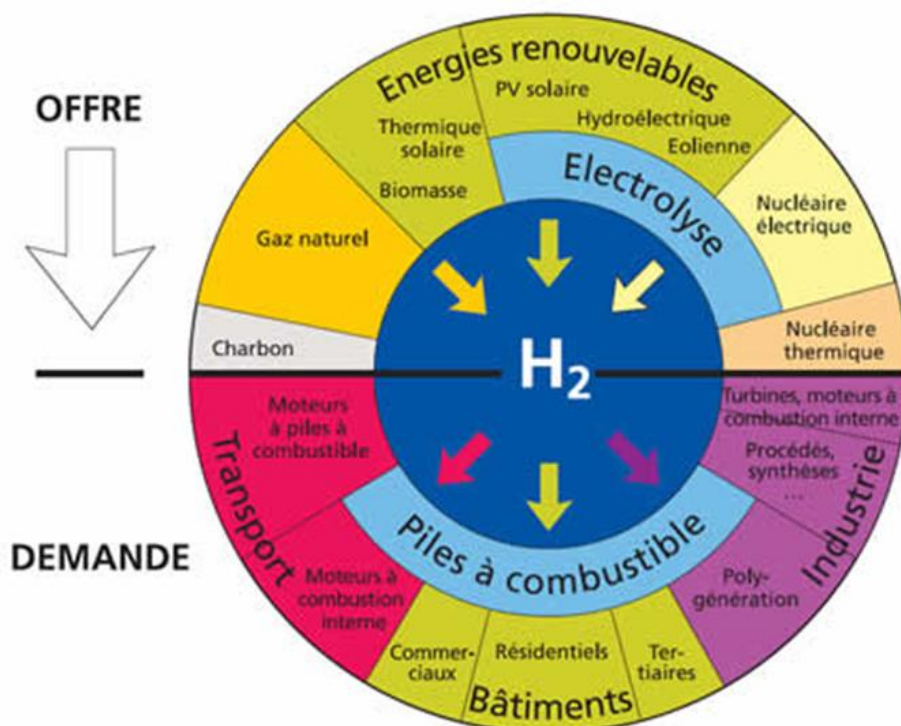
Il en est de même dans les secteurs de l'automobile et de l'industrie pétrolière...

La France se trouve dans une des meilleures positions pour relever le défi du basculement vers la technologie de l'hydrogène. Elle possède, avec son savoir-faire nucléaire, la capacité de produire en masse de l'hydrogène.

Des grands groupes comme TOTAL, SUEZ, GDF, AIR LIQUIDE sont présents, cependant l'essentiel des recherches et applications sur les moteurs à hydrogène se fait outre - Rhin.

Il faut donc que nous favorisions l'innovation trop souvent sacrifiée au nom du principe de précaution.

Le schéma ci dessous présente une synthèse de l'économie de l'hydrogène (Source - RDT info n°42, août 2004).



### Bibliographie :

[1] CEA : de la recherche à l'industrie N°12 « L'hydrogène »

[2] France Innovation's ([www.france-innovation.fr](http://www.france-innovation.fr)) : l'alternative hydrogène

[3] AREVA : revue Alternative N°7 / TOTAL ([www.total.com](http://www.total.com)) : hydrogène et piles à combustibles